

10/520930

Rec PCT/PTO 07 JAN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/005585 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C25B 11/12,  
C02F 1/461

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/003085

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. März 2003 (25.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1018/02 8. Juli 2002 (08.07.2002) AT

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: WESNER, Wolfgang [AT/AT]; Ramperstorfergasse 49/4, A-1050 Wien (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOTSCHAN, Michael

[AT/AT]; M. Krenauerstrasse 14/303, A-8700 Leoben (AT). HERMANN, Robert [AT/AT]; Südtirolerstrasse 35, A-8600 Bruck/Mur (AT). STABER, Wolfgang [AT/AT]; Franz-Liszt-Weg 1, A-8600 Bruck/Mur (AT). SCHELCH, Michael [AT/AT]; Leitnergasse 16/4, A-8010 Wien (AT).

(74) Anwalt: VINAZZER, Edith; Schönburgstrasse 11/7, A-1040 Wien (AT).

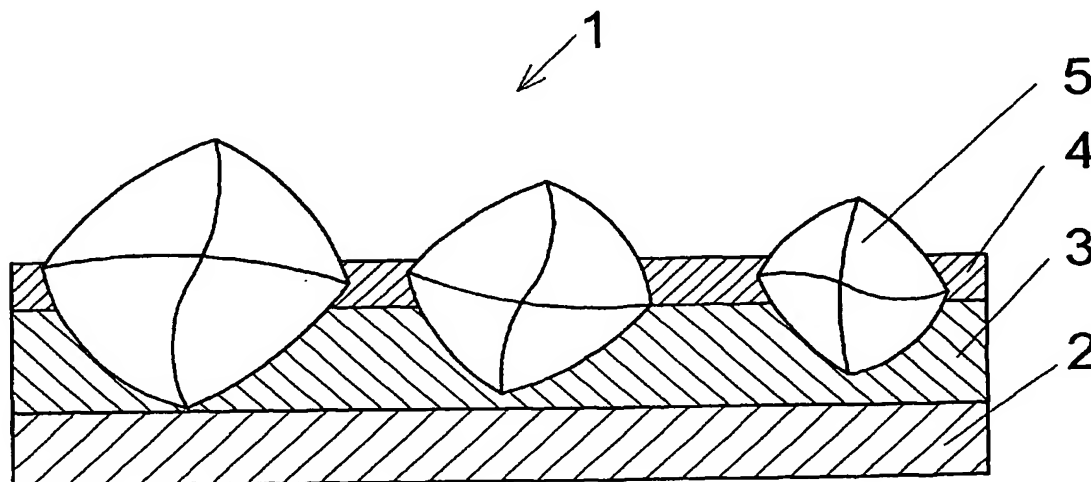
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DIAMOND ELECTRODE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: DIAMANTELEKTRODE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a diamond electrode with synthetically-produced, electrically-conducting (doped) diamonds. The surface comprises diamond particles (5) embedded in a metal or metal alloy layer which generate an electrically-conducting connection to the metal or metal alloy.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Diamantelektrode mit synthetisch hergestellten, elektrisch leitfähigen (dotierten) Diamanten. Die Oberfläche weist in eine Metall- oder Metalllegierungsschicht eingebettete Diamantpartikel (5) auf, die eine leitfähige Verbindung zum Metall bzw. der Metalllegierung herstellen.

WO 2004/005585 A1



TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

## 5 DIAMANTELEKTRODE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

- 10 Die Erfindung betrifft eine Diamantelektrode mit synthetisch hergestellten und elektrisch leitfähigen (dotierten) Diamanten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Diamantelektroden zeichnen sich durch ihre hohe Überspannung für Sauerstoff und Wasserstoff aus und sind daher für eine Vielzahl von Oxidationsprozessen in wässriger Lösung besonders geeignet. Mögliche und besonders interessante Anwendungen wären daher im Bereich der Trinkwasseraufbereitung (Desinfektion) und der Wasseraufbereitung durch anodische Oxidation. Weitere Anwendungen sind die elektrochemische Synthese, insbesondere die Herstellung von Oxidationsmitteln, sowie die Elektrolyse von Wasser und die elektrochemische Herstellung von Ozon und Chlor.

Derzeit werden Diamantelektroden durch ein direktes Erzeugen von Bor-dotierten Diamantschichten auf Substratmaterialien, insbesondere durch CVD (Chemical Vapor Deposition) – Prozesse hergestellt. Die bekannten Techniken unterscheiden sich untereinander vor allem durch die Art der Energieeinbringung. Bei der sogenannten Hot – Filament– Technologie werden Wolframdrähte in einem Gasgemisch von Wasserstoff, einer Kohlstoff – und einer Borquelle über einem Substrat geheizt. Dabei ist der Einsatz unterschiedlicher Substrate möglich, welche sich im CVD Prozess vor allem durch ihre unterschiedliche Kohlenstofflöslichkeit unterscheiden.

Inert sind praktisch nur Kupfer und Gold. Titan, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram und Silizium bilden bei der Beschichtung Carbidschichten aus, welche materialspezifisch eine gewisse Dicke erreichen

müssen (Si einige nm, Ti einige  $\mu\text{m}$ ) bis es zur Keimbildung und damit Diamantabscheidung kommt. Noch längere Vorlaufzeiten bei der CVD-Abscheidung treten bei Kohlenstoff lösenden Substraten wie Eisen, Kobalt, Nickel, Platin und Palladium auf. Gleichzeitig kommt es bei der Beschichtung zu Reaktionen mit  
5 atomarem Wasserstoff und Kohlenstoff wobei Carbidzwichenschichten entstehen ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Aus diesen Gründen sind nicht alle Metalle im gleichen Ausmaß einer Beschichtung zugänglich.

Bei der Anwendung als Elektroden hat sich ferner herausgestellt, dass verschiedene  
10 Trägermaterialien, die als Anode geschaltet eine geringe Sauerstoffüberspannung aufweisen, eine zu geringe Lebensdauer haben. Entstehen in der Diamantschicht feine Risse, so bildet sich sofort Elektrolysesauerstoff, welcher die Ablösung der Diamantschicht verursacht.

15 Mit Mikrowellenplasma (MPCVD) erzeugte Bor-dotierte Diamantschichten können auch ohne Substrat hergestellt werden, sodass reine Diamantenelektroden in sehr hoher Qualität herstellbar sind. Um eine gewisse mechanische Stabilität sicher zu stellen, sind derartige Elektroden in relativer großer Schichtdicke zu erzeugen, was sehr hohe Produktionskosten verursacht und eine wirtschaftliche Verwendung  
20 dieser Technologie verhindert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Diamantelektroden und Verfahren zur Herstellung von Diamantelektroden zur Verfügung zu stellen bzw. zu entwickeln, welche es ermöglichen, mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand und demnach auf  
25 kostengünstige Weise Diamantelektroden herstellen zu können. Somit soll erstmalig ein wirtschaftlicher Einsatz von Diamantelektroden in einer Vielzahl von Oxidationsprozessen in wässriger Lösung möglich sein. Insbesondere sollen entsprechend großflächige Elektroden herstellbar sein, die sich vor allem für die Trinkwasseraufbereitung oder die Abwasseraufbereitung bzw. die elektrochemische  
30 Synthese eignen.

Diese Aufgabe wird durch eine erfindungsgemäß ausgeführte Diamantelektrode gelöst, welche in die Oberfläche einer Metall- oder Metalllegierungsschicht

eingebettete dotierte Diamantpartikel aufweist, die eine elektrisch leitfähige Verbindung zum Metall bzw. zu der Metalllegierung herstellen.

- Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Diamantelektroden
- 5 wird ein Pulver aus dotierten, synthetisch hergestellten Diamanten zumindest in die Oberfläche eines Metalls oder einer Metalllegierung derart eingebettet, dass eine elektrisch leitfähige Verbindung zwischen dem Metall bzw. der Metalllegierung und den Diamantpartikeln entsteht (Anspruch 13).
- 10 Die Erfindung beruht also darauf, industriell und somit vergleichsweise kostengünstig hergestelltes Diamantpulver als Ausgangsmaterial zu verwenden und mit einem Metall bzw. einer Metalllegierung unter Entstehen einer elektrisch leitfähigen Verbindung zwischen dem Metall und den Diamantpartikeln zu einer Diamantelektrode zu verbinden. Es ist bekannt, industriell hergestelltes
- 15 Diamantpulver für diverse Anwendungszwecke, beispielsweise für Schleifpasten, zu verwenden. Dieses Diamantpulver kann auch in dotierter Form nach einem der üblichen Verfahren, etwa durch Hochdruck-, Hochtemperaturverfahren mit Metallkatalysatoren hergestellt werden. Bei diesen Herstellungstechniken kann das Diamantpulver durch Einbringen von beispielsweise Bor im Produktionsprozess
- 20 leitfähig gemacht werden.

- Bei einer erfindungsgemäß ausgeführten Elektrode sind die an der Oberfläche der Elektrode zwischen den Diamantpartikeln verbleibenden Stellen mit einer nicht leitenden Oxidschicht versehen und derart passiviert (Anspruch 2). Damit ist
- 25 sichergestellt, dass die Leitfähigkeit der Diamantpartikel höher ist als jene des Einbettungsmaterials und keine blanken Metalloberflächen mit der Elektrolytlösung reagieren können. Zusätzlich können diese Stellen mit einer Versiegelungsschicht, beispielsweise einer Silikatschicht, versehen sein (Anspruch 3).

- 30 Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Einbettungsschicht auf eine Schicht aus Trägermaterial aufgebracht, die insbesondere aus einem durch Oxide passivierten Metall besteht oder ein solches als Legierungsbestandteil oder Beschichtung aufweist (Anspruch 4). Es sind daher beispielsweise Titan oder Aluminium sowie Legierungen aus diesen Metallen geeignet. Wird für das

Trägermaterial ein mechanisch stabiles Material verwendet, so kann dieses auch zur Kontaktierung der Elektrode eingesetzt werden (Anspruch 5). Bei Ausführungen der Elektrode mit einer beidseitigen Beschichtung der Trägerschicht, oder wenn die Rückseite isoliert wird, können auch andere Materialien (Eisen, Stahl, NE-Metall etc.), aber auch Nichtleiter, verwendet werden (Ansprüche 6 und 7).

Die Einbettungsschicht besteht zumindest teilweise aus Elementen, die zur Ausbildung nicht leitender Oxide fähig sind (Anspruch 8). Es eignen sich daher unter Anderem Metalle oder Metalllegierungen aus der Gruppe Magnesium, Aluminium, Titan, Yttrium, Zirkon, Hafnium, Tantal, Vanadium und Zink (Anspruch 9).

Das in die Oberfläche der Einbettungsschicht eingebettete Diamantpulver ist insbesondere mit Bor, Phosphor oder Stickstoff dotiert und weist eine Korngröße in der Größenordnung von 1 bis 700  $\mu\text{m}$ , insbesondere bis zu 200  $\mu\text{m}$ , auf. Die Verwendung eines Diamantpulvers mit zumindest im Wesentlichen übereinstimmenden Korngrößen ist von Vorteil (Ansprüche 10 bis 12).

Bei einer ersten Variante des Verfahrens gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 13 werden die dotierten Diamantpartikel direkt in ein Trägermaterial, welches zumindest ein Element enthält, das zur Ausbildung einer nicht leitenden Oxidschicht fähig ist, durch mechanische Kräfte und / oder Temperatur eingebracht (Anspruch 14). Auf diese Weise ist eine kostengünstige und rasche Herstellung von Diamantelektroden möglich.

Eine Möglichkeit des Einbringens unter Aufbringen mechanischer Kräfte besteht darin, dass die Diamantpartikel in die Oberfläche des Trägermaterials eingepresst oder eingewalzt werden (Anspruch 15).

Eine andere Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 13 besteht darin, dass die dotierten Diamantpartikel in Fluiden beschleunigt werden und damit beim Aufprall in die Oberfläche eingebracht werden (Anspruch 16). Auch dieses Verfahren ist kostengünstig und erlaubt eine einfache Herstellung der Diamantelektrode. Als Fluide eignen sich

beispielsweise Wasser oder Luft, das Beschleunigen kann mittels Pumpen oder Verdichter erfolgen.

Bei einer weiteren Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Anspruch 13 werden die dotierten Diamantpartikel mit Metall oder Metallegierungen, welche zur Ausbildung einer nicht leitenden Oxidschicht befähigt sind, gemischt und gepresst, wobei ein Pressteil, gegebenenfalls mit Trägerplatte erstellt wird, welcher die dotierten Diamantpartikel in einer oder mehreren Schichten eingeschlossen, enthält (Anspruch 17). Es wird somit eine Elektrode mit mehreren Schichten von dotierten Diamantpartikeln hergestellt, sodass auch bei einer etwaigen Abnutzung der Elektrode deren Funktionsfähigkeit voll erhalten bleibt.

Eine noch weitere Variante des Verfahrens gemäß Anspruch 13 besteht darin, die dotierten Diamantpartikel auf Trägermaterialien zu sintern (Anspruch 18). Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Herstellung einer besonders stabilen Verbindung der Diamantpartikel mit dem Trägermaterial.

Bei einem weiteren Verfahren werden die Metalle bzw. Metallegierungen aus der Gasphase abgeschieden (Anspruch 19).

Als Ausgangsmaterial für die Einbettungsschicht können gemäß Anspruch 20 niedrig schmelzende Materialien, beispielsweise Magnesium oder eine Magnesiumlegierung verwendet werden, welche auf einer insbesondere metallischen Trägerschicht mit einem höheren Schmelzpunkt aufgeschmolzen werden, wobei das Diamantpulver bereits mit dem Pulver der Legierung vermengt ist oder anschließend auf das noch flüssige Metall aufgebracht wird und schließlich abgekühlt wird.

Eine noch andere Variante des Verfahrens gemäß Anspruch 13 sieht vor, dass ein Metall oder eine Metallegierung mit Diamantpulver galvanisch abgeschieden wird, wobei eine wässrige Lösung oder eine Salzschnmelze verwendet wird, in welcher das Diamantpulver durch Rühren oder dergleichen in Suspension gehalten wird und in das abgeschiedene Metall eingelagert wird (Anspruch 21).

Gemäß Anspruch 22 lassen sich die nach diesen Verfahren hergestellten Diamantelektroden als Ausgangsprodukt für eine weitere Abscheidung von dotiertem Diamant mit gängigen Verfahren, insbesondere CVD- und PVD-Verfahren, verwenden.

5

Für die Einbettungsschicht bzw. das Trägermaterial können leitfähige Metalle oder Metalllegierungen verwendet werden, die zumindest teilweise aus zumindest einem zur Ausbildung nicht leitender Oxide fähigen Element besteht, wie Magnesium, Aluminium, Titan, Yttrium, Zirkon, Hafnium, Tantal, Vanadium oder Zink (Anspruch 23) .

10

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren werden die zwischen den Diamantpartikeln frei bleibenden Metallflächen bzw. -stellen passiviert (Anspruch 24). Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Leitfähigkeit der Diamantpartikeln größer ist als jene des Einbettungsmaterials.

15

Die Passivierung erfolgt insbesondere durch die Erzeugung einer Oxidschicht mittels anodischer oder chemischer Oxidation (Anspruch 25).

20 Dabei kann die anodische Oxidation durch Gleichstrom, gepulsten Gleichstrom oder Wechselstrom mit überwiegender anodischer Phasendauer durchgeführt werden (Anspruch 26). Am Einfachsten ist es, Gleichstrom zu verwenden. Gepulster Gleichstrom ermöglicht durch die Pausen, in denen Diffusion aber keine Reaktion stattfindet, eine verbesserte Anlieferung von Peroxidbildnern (Sulfat, Borat), und  
25 somit eine vollständige Oxidation. Beim Einsatz von Wechselstrom wird die anodische Phase durch eine kurze kathodische Phase unterbrochen, wodurch es zur Zerstörung der Oxidationsmittel kommt. In der nächsten anodischen Phase werden diese neu gebildet. Dadurch kann verhindert werden, dass Oxidationsmittel tief in Poren eindringen, und eine zu tiefe Oxidation stattfindet. Es kann also eine  
30 definierte Schichtdicke oxidiert werden ohne die darunter liegenden Schichten in Mitleidenschaft zu ziehen.

Zur Durchführung der anodischen Oxidation werden insbesondere wässrige Lösungen verwendet, welche in Kombination Borat-, Sulfat-, Phosphat-, und



Fluoridionen enthalten (Anspruch 27). Derart lassen sich besonders verschleiß- und korrosionsbeständige Schutzschichten bzw. Oxidationsschichten erzeugen.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens werden die  
5 Oxidationslösungen gepuffert (Anspruch 28). Dies verhindert, dass die Lösungen basisch werden und anstelle von Oxiden auch Hydroxide, die wasserlöslich sind, entstehen.

Die Poren der Oxidschicht können zusätzlich versiegelt werden (Anspruch 29). Dies  
10 erhöht die mechanische Festigkeit und verbessert die Isolationseigenschaften. Dabei kommt insbesondere in Frage, die Oberfläche der Oxidschicht mit einem wässrigen Silikat nachzubehandeln, welches an kohlendioxidreicher Luft ausgehärtet wird (Anspruch 30).

15 Alternativ dazu lässt sich eine Versiegelung auch dadurch erreichen, dass die Oberfläche durch Eindringen von gelösten Metallsalzen mit oder ohne angelegtem Potential, in eine Schicht mit keramischen Eigenschaften umgewandelt wird (Anspruch 31). Eine derartige Behandlung der Oberfläche kann auch vor einer Silikatbehandlung erfolgen. Dabei können in einem anschließenden Sinterprozess  
20 die keramischen Eigenschaften noch weiter verbessert werden. Der Begriff keramische Eigenschaften bezieht sich auf die entstehenden stabilen Kristallstrukturen. Der Sinterprozess wird nach der Einbringung der zusätzlichen Metalle in der Oxidschicht ausgeführt, wobei das Material über eine längere Zeit, beispielsweise über mehrere Stunden, auf einer Temperatur um den Schmelzpunkt  
25 der eingesetzten Legierung gehalten wird. Die erhöhte Temperatur bewirkt eine Mobilität der Moleküle, welche die Ausbildung von stabileren Modifikationen ermöglicht. Die Dichte, die mechanische Festigkeit und die thermische Stabilität der Schicht können so verbessert werden.

30 Eine weitere erfindungsgemäße Variante des Verfahrens gemäß Anspruch 13 besteht darin, dass die dotierten Diamantpartikel in die Oberfläche von beschichteten Trägermaterialien, insbesondere mit Teflon beschichteten, eingebracht werden (Anspruch 32). Durch die Teflonschicht können die bei der

Verwendung der Elektrode entstehenden Gase sehr leicht von der Oberfläche der Elektrode gelöst werden.

5 Derart hergestellte Diamantelektroden können insbesondere für die Herstellung von Gasen, insbesondere von Ozon und / oder Sauerstoff, verwendet werden (Anspruch 33).

10 Bei den erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Diamantpulver verschiedenster Korngröße und aus verschiedenen Erzeugungsprozessen zu Elektroden verarbeiten. Von besonderem Vorteil ist es dabei, leitfähiges Diamantpulver zu verwenden, welches eine Korngröße von 1 bis 700  $\mu\text{m}$ , insbesondere bis zu 200  $\mu\text{m}$  aufweist. Die Dotierung wird vorzugsweise mit Bor, Phosphor oder Stickstoff durchgeführt (Ansprüche 34 bis 36).

15 Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden nun anhand der Zeichnung, deren einzige Figur schematisch einen Querschnitt durch eine erfindungsgemäß ausgeführte Elektrode darstellt, näher beschrieben.

20 Die in der Zeichnungsfigur gezeigte schematische Ausführungsform einer gemäß der Erfindung ausgeführten Elektrode 1 umfasst eine Schicht 2 aus einem Trägermaterial, eine metallische Einbettungsschicht 3 für Diamantpartikel 5, die nach außen die Schicht 3 überragen, sowie eine die Einbettungsschicht 3 zwischen den einzelnen Diamantpartikeln 5 passivierende und versiegelnde Oxidschicht 4.

25 Als Material für die Trägerschicht 2 wird insbesondere ein mechanisch entsprechend stabiles Material eingesetzt, welches bevorzugt auch zur Kontaktierung der Elektrode verwendet werden kann. Bei der gezeigten einseitigen Beschichtung des Trägermaterials wird vorzugsweise ein Material verwendet, welches eine nicht leitende Oxidschicht ausbilden kann. Ein typisches und  
30 besonders geeignetes Material ist beispielsweise Titanblech. Die Einbettungsschicht 3 besteht aus einem oxidbildenden Metall oder einer oxidbildenden Metalllegierung. Besonders geeignet für die Einbettungsschicht sind insbesondere Magnesiumlegierungen, aber auch Legierungen die zumindest teilweise aus Elementen bestehen, die zur Ausbildung nicht leitender Oxide befähigt sind, wie

zwischen den teilweise eingebetteten Diamantpartikeln 5 vorgesehene und erforderliche Oxidschicht 4 kann mittels anodischer oder chemischer Oxidation der Einbettungsschicht 3 erzeugt werden. Bei einer etwaigen mechanischen Verletzung der Elektrode ist diese Oxidschicht, anodisch gepolt, selbst regenerierend.

5

Zur Herstellung einer erfindungsgemäß aufgebauten Elektrode 1 wird ein leitfähiges Diamantpulver, beispielsweise ein mit Bor, Phosphor oder Stickstoff dotiertes Diamantpulver verwendet. Das leitfähige Diamantpulver ist dabei nicht Gegenstand der Erfindung, hier kann auf industriell hergestelltes Diamantpulver zurück gegriffen werden. Zur Einbettung des Diamantpulvers in das leitfähige Material, zur Bildung der Einbettungsschicht 3 kommen verschiedene Verfahren in Frage.

10

So können beispielsweise die Diamantpartikel direkt in ein Trägermaterial, welche zumindest ein Element enthält, das zur Ausbildung einer nicht leitenden Oxidschicht fähig ist, durch mechanische Kräfte und / oder Temperatur eingebracht werden. Diese Verfahren nutzt die extreme Härte der dotierten Diamantpartikel. Dabei können die dotierten Diamantpartikel in die Oberfläche des Trägermaterials eingepresst oder eingewalzt werden.

15

Bei einem anderen, ähnlichen Verfahren, werden die dotierten Diamantpartikel durch Aufbringen von Energie in Fluiden, beispielsweise in Luft, Wasser bzw. einem Luftfluidstrom und dergleichen, beschleunigt, um sie dann mit hoher Geschwindigkeit auf das Trägermaterial aufprallen zu lassen und in die Oberfläche einzubringen.

20

Ein weiteres zur Herstellung erfindungsgemäß ausgeführter Elektroden gut geeignetes Verfahren besteht darin, dass Metall oder Metalllegierungen, welche zur Ausbildung einer nicht leitenden Oxidschicht befähigt sind, mit den dotierten Diamantpartikeln gemischt und anschließend gepresst werden, sodass ein Pressteil, welches gegebenenfalls auf eine Trägerplatte aufgebracht wird, entsteht und welches die Diamantpartikel in einer oder mehreren Schichten eingebettet enthält. Derartige Ausführungen haben den Vorteil, dass bei Abnutzung sukzessive neue Schichten von Diamantpartikeln an die Oberfläche kommen, sodass sich die Elektrodenoberfläche quasi erneuern kann.

25

30

Eine weitere, zur Herstellung erfindungsgemäß ausgeführter Elektroden gut geeignete Methode besteht darin, dass die dotierten Diamantpartikel ein Trägermaterial gesintert werden.

5

Eine noch andere, zur Herstellung erfindungsgemäß ausgeführter Elektroden gut geeignete Methode, die Metalle bzw. Metalllegierungen aufzubringen, besteht in der Abscheidung dieser aus einer gesättigten Gasphase. Bei diesem Verfahren wird beispielsweise ein Trägermaterial gekühlt und in eine insbesondere sauerstofffreie Atmosphäre (Vakuum) eingebracht. Flüssiges Metall bzw. flüssige Metalllegierungen befinden sich in der Sublimationskammer. Je nach Metall bzw. Metalllegierung wird die Kammer beispielsweise auf 100 bis 1500° C geheizt. Durch die direkte Abkühlung der Gasphase am Trägermaterial erfolgt die Abscheidung, wobei die dotierten Diamantpartikel eingeschlossen werden.

15

Niedrigschmelzende Ausgangsmaterialien für die Einbettungsschicht 3, beispielsweise Magnesium und Magnesiumlegierungen, können direkt, insbesondere auf ein metallisches Trägermaterial mit einem höheren Schmelzpunkt, beispielsweise Titanblech, aufgeschmolzen werden. Dies erfolgt unter einer Argon – Schutzatmosphäre und gegebenenfalls unter herabgesetzten Druck. Das Diamantpulver wird auf das verflüssigte Metall aufgebracht, beispielsweise aufgestreut und abgekühlt.

20

Eine andere Möglichkeit der Einbettung des Diamantpulvers und Bildung der Einbettungsschicht 3 besteht in der galvanischen Coabscheidung eines Metalls bzw. einer Metalllegierung mit Diamantpulver aus wässriger Lösung, beispielsweise einer Zinklösung oder aus einer Salzschnmelze, beispielsweise Titan aus einer Alkalisalzschnmelze. Das Diamantpulver wird dabei durch Rühren in Suspension gehalten und dadurch quasi zufällig in das abgeschiedene Metall eingebettet.

30

Die gemäß obigen Verfahren hergestellten Diamantelektroden lassen sich zudem als Ausgangsprodukt für eine weitere Abscheidung von dotierten Diamanten mit gängigen Verfahren, insbesondere CVD- und PVD – Verfahren verwenden.

Die zwischen den einzelnen Diamantpartikeln 5 bestehenden bleibenden Stellen sind Stellen mit blanken Metalloberflächen der Einbettungsschicht 3, die mit der Lösung reagieren würden. Sie werden daher passiviert, sodass der Stromtransport ausschließlich oder überwiegend durch die Diamantpartikel 5 erfolgt. Für den Oxidationsprozess kann ein wässriges Elektrolytbad verwendet werden, welches entsprechende Oxidationsmittel bzw. Peroxydbildner enthält. Besteht oder enthält die Einbettungsschicht 3 Magnesium, so kann zur Erzeugung einer besonders korrosions- und verschleißbeständigen Schutzschicht durch anodische Oxidation ein Elektrolytbad verwendet werden, welches gemäß der EP-B1-0 333 048 10 bis 80 g pro Liter Borat- oder Sulfationen, 10 bis 70 g pro Liter Phosphationen und 5 bis 35 g pro Liter Fluoridionen und weniger als 100 g pro Liter Alkaliionen enthält und welches auf einen PH-Wert von 5 bis 11, vorzugsweise 7 bis 9, eingestellt ist. Dabei wird mit Gleichstrom bei steigender Spannung bis 400 Volt gearbeitet und der Gleichstrom kurzzeitig unterbrochen oder gegengepolt. Bezüglich weiterer Details zur Durchführung dieses bekannten Verfahrens wird auf die erwähnte Patentschrift verwiesen.

Weitere Anionen und / oder Kationen, welche die Ausbildung von dichten keramischen Schichten fördern, wie beispielsweise Aluminiumsalze können während des Oxidationsprozesses in die sich bildende Oxidschicht eingebaut werden. Insbesondere solche Salze finden Verwendung, durch die die mechanische Festigkeit und die Isolationseigenschaften verbessert werden. Alternativ zur anodischen Oxidation ist auch eine chemische Oxidation möglich.

Die mechanische Festigkeit und / oder die Isolationseigenschaften können durch eine Versiegelung der Oxidschicht, etwa mittels wässriger Alkalisilikatlösungen, welche mit Kohlendioxid als schwacher Säure in den Poren ausfällt, verbessert werden. Die Aushärtung kann in kohlendioxidreicher Luft erfolgen. Vorab oder alternativ kann die gesamte Oberfläche der Elektrode durch Einbringen von gelösten Metallsalzen, wie beispielsweise Aluminiumsalzen, mit oder ohne angelegtem Potential in eine Schicht mit keramischen Eigenschaften umgewandelt werden. Durch einen anschließenden Sinterprozess können die keramischen Eigenschaften noch weiter verbessert werden.

Eine typische Ausformung der Isolierschicht entspricht einer technischen Keramik wie Cordierit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ ). Cordierit ist ein Aluminium-Magnesium-Silikat, auf dessen Basis die Werkstoffgruppen C 410 sowie C 511, C 512, und C 520 aufbauen. Sie zeichnen sich durch besonders niedrige Wärmedehnung und damit verbunden durch eine sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeit aus. Diese Eigenschaften werden für die bekanntesten Anwendungen als Automobil-Katalysatorträger und als hochwertiges feuerfestes Haushaltsgeschirr genutzt. Weitere Ausformungen lehnen sich an keramische Techniken an, welche auf der Verwendung von Sinterkorund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) basieren an. Im Sinne der chemischen Stabilität der Elektroden in verschiedenen Medien können die Keramiken auf den jeweiligen Anwendungszweck durch spezielle Elementzusammensetzungen zugeschnitten werden.

Eine Versiegelung der Oxidschicht lässt sich auch dadurch erreichen, dass auf die Oberfläche aufdampfbare Elemente aufgebracht werden, insbesondere solche, welche zur Ausbildung einer nicht leitenden Oxidschicht geeignet sind.

Alternativ dazu lässt sich eine Versiegelung durch ein anschließendes CVD- oder PVD – Verfahren erreichen, wobei eine zusätzliche Schicht an dotierten Diamantpartikeln auf die in die Oberfläche eingebrachten dotierten Diamantpartikeln aufgebracht wird. Die bei den bislang üblichen Methoden zur Herstellung von Diamantelektroden bekannten Probleme mit Carbidbildung der Unterlage werden hier weitgehend vermieden. Die Beschichtungsdauer sowie der damit verbundene Energiebedarf verringern sich durch die Verwendung von Elektroden, welche nach erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind, drastisch.

Da es sich bei den für die Einbettungsschicht eingesetzten Materialien zumindest teilweise um Metalle handelt, die zur Ausbildung einer nicht leitenden Oxidschicht befähigt sind, ist bei mechanischen Verletzungen der Elektrodenoberfläche ein gewisser Selbstheilungseffekt möglich. Dies ist vor allem dann günstig, wenn die Elektrode in der Anwendung als Anode geschaltet ist, wie es bei der anodischen Oxidation bzw. der Trinkwasserdesinfektion der Fall wäre.

Es sind auch Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Diamantelektroden möglich, die keine nachträgliche Passivierung der Oberflächen erfordern. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn die dotieren Diamantpartikel in die Oberfläche von entsprechend beschichteten Trägermaterialien, beispielsweise mit Teflon  
5 beschichteten, eingebracht werden. Derart hergestellt Diamantelektroden sind insbesondere für die Herstellung von Gasen, insbesondere von Ozon und / oder Sauerstoff, gut geeignet.

Schließlich sei noch erwähnt, dass keine Trägerschicht vorgesehen sein muss. Falls  
10 eine vorgesehen ist, kann diese auch beidseitig mit einer Einbettungsschicht mit Diamantpartikeln versehen werden.

## 5 PATENTANSPRÜCHE

- 10 1. Diamantelektrode mit synthetisch hergestellten, elektrisch leitfähigen (dotierten) Diamanten,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie in die Oberfläche einer Metall- oder Metalllegierungsschicht  
eingebettete Diamantpartikel (5) aufweist, die eine leitfähige Verbindung zum  
15 Metall bzw. der Metalllegierung herstellen.
2. Diamantelektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die an der  
Oberfläche der Elektrode zwischen den Diamantpartikeln (5) verbleibenden  
Stellen mit einer nicht leitenden Oxidschicht (4) versehen und derart passiviert  
20 sind.
3. Diamantelektrode nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht  
leitende Oxidschicht (4) mit einer Versiegelungsschicht, beispielsweise einer  
Silikatschicht, bedeckt ist.  
25
4. Diamantelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Einbettungsschicht (3) auf eine Schicht aus Trägermaterial (2)  
aufgebracht ist.
- 30 5. Diamantelektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht  
aus Trägermaterial (2) aus durch Oxide passivierten Metallen oder  
Metalllegierungen, insbesondere aus Titan, Aluminium oder aus Legierungen  
dieser Metalle, besteht.



6. Diamantelektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus Trägermaterial (2) auf ihrer Rückseite isoliert ist.
- 5 7. Diamantelektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus Trägermaterial (2) beidseitig mit einer eingebetteten Diamantpartikel aufweisenden Diamantschicht versehen ist.
- 10 8. Diamantelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbettungsschicht (3) zumindest teilweise aus Elementen, die zur Ausbildung nicht leitender Oxide fähig sind, besteht.
- 15 9. Diamantelektrode nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbettungsschicht (3) zumindest ein Metall aus der Gruppe Magnesium, Aluminium, Titan, Yttrium, Zirkonium, Hafnium, Tantal, Vanadium und Zink enthält.
- 20 10. Diamantelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die in die Oberfläche der Einbettungsschicht (3) eingebetteten Diamantpartikel (5) insbesondere mit Bor, Phosphor oder Stickstoff dotiert sind.
- 25 11. Diamantelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngröße der Diamantpartikel (5) zwischen 1 bis 700  $\mu\text{m}$ , insbesondere bis zu 200  $\mu\text{m}$ , beträgt.
- 30 12. Diamantelektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngröße der eingebetteten Diamantpartikel (5) im Wesentlichen übereinstimmt.
13. Verfahren zur Herstellung einer Diamantelektrode,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
dass ein Pulver aus dotierten, elektrisch leitfähigen, synthetisch hergestellten Diamanten zumindest in die Oberfläche eines Metalls oder einer Metalllegierung derart eingebettet wird, dass eine leitfähige Verbindung zwischen dem Metall bzw. der Metalllegierung und den Diamantpartikeln (5)

entsteht.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die dotierten  
Diamantpartikel direkt in ein Trägermaterial, welches zumindest ein Element  
enthält, das zur Ausbildung einer nicht leitenden Oxidschicht fähig ist, durch  
mechanische Kräfte und/oder Temperatur eingebracht werden.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die dotierten  
Diamantpartikel in die Oberfläche des Trägermaterials eingepresst oder  
eingewalzt werden.
- 15 16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die dotierten  
Diamantpartikel in Fluiden beschleunigt werden und somit beim Aufprall in die  
Oberfläche eingebracht werden.
- 20 17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die dotierten  
Diamantpartikel mit Pulvern von Metallen oder Metalllegierungen, welche zur  
Ausbildung einer nicht leitenden Oxidschicht befähigt sind, gemischt und  
gepresst werden, sodass eine Pressteil, gegebenenfalls mit Trägerplatte,  
entsteht, welcher die Diamantpartikel in einer oder mehreren Schichten  
eingebettet enthält.
- 25 18. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die dotierten  
Diamantpartikel auf ein Trägermaterial gesintert werden.
19. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle bzw.  
Metalllegierungen aus der Gasphase abgeschieden werden.
- 30 20. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als  
Ausgangsmaterial für die Einbettungsschicht (3) niedrigschmelzende  
Materialien, beispielsweise Magnesium oder eine Magnesiumslegierung,  
verwendet werden, welche auf einer insbesondere metallischen Trägerschicht  
(2) mit einem höheren Schmelzpunkt aufgeschmolzen werden, wobei das  
Diamantpulver bereits mit dem Pulver der Legierung vermengt ist oder

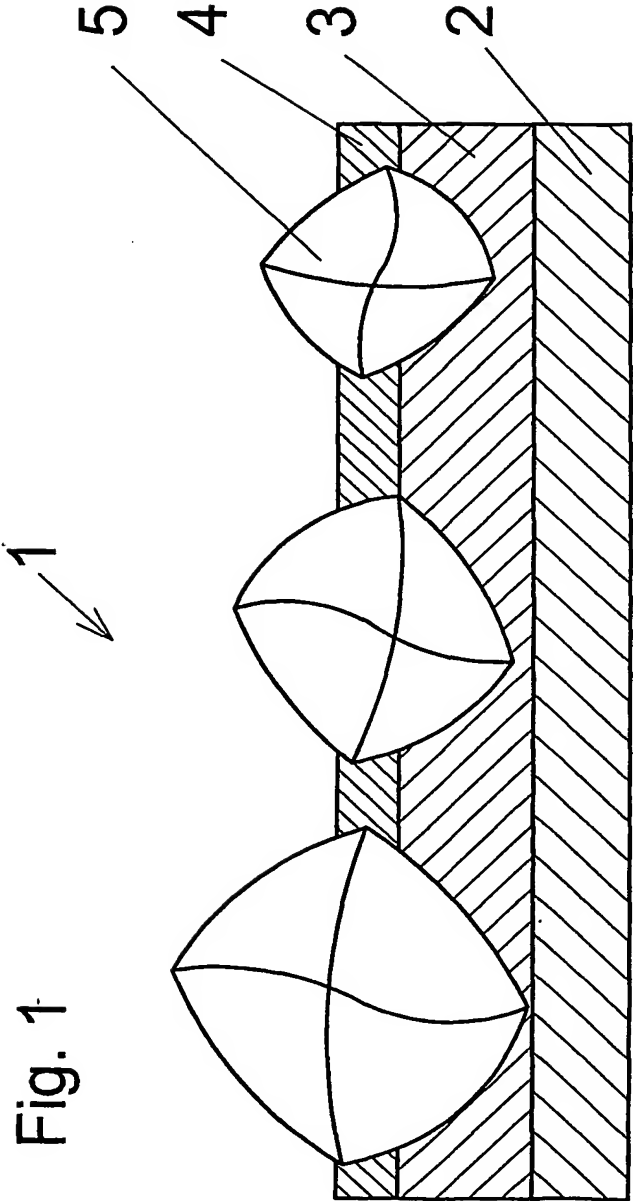
anschließend auf das noch flüssige Metall aufgebracht wird und schließlich abgekühlt wird.

- 5 21. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Metall oder eine Metalllegierung mit Diamantpulver galvanisch abgeschieden wird, wobei eine wässrige Lösung oder eine Salzschnelze verwendet wird, in welcher das Diamantpulver durch Rühren oder dergleichen in Suspension gehalten wird und in das abgeschiedene Metall eingelagert wird.
- 10 22. Verwendung der gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 21 hergestellten Diamantelektrode als Ausgangsprodukt für eine weitere Abscheidung von dotierten Diamanten mit gängigen Verfahren, insbesondere CVD- und PVD-Verfahren.
- 15 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass für die Einbettungsschicht (3) bzw. das Trägermaterial leitfähige Metalle oder Metalllegierungen verwendet werden, die zumindest teilweise aus zumindest einem zur Ausbildung nicht leitender Oxide fähigen Elementen besteht, wie Magnesium, Aluminium, Titan, Yttrium, Zirkonium, Hafnium, Tantal, Vanadium  
20 oder Zink.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen den Diamantpartikeln (5) frei bleibenden Metallflächen bzw. -stellen passiviert werden.
- 25 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass zur Passivierung eine Oxidschicht mittels anodischer oder chemischer Oxidation erzeugt wird.
- 30 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation durch Gleichstrom, gepulsten Gleichstrom oder Wechselstrom mit überwiegender anodischer Phasendauer durchgeführt wird.
27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchführung der anodischen Oxidation insbesondere wässrige Lösungen

verwendet werden, welche in Kombination Borat-, Sulfat-, Phosphat-, und Fluoridionen enthalten.

- 5 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationslösungen gepuffert werden.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28; dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht versiegelt wird.
- 10 30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht mit wässrigem Silikat nachbehandelt wird, welches an kohlendioxidreicher Luft ausgehärtet wird.
- 15 31. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche durch Eindringen von gelösten Metallsalzen, mit oder ohne angelegtem Potential, in eine Schicht mit Eigenschaften einer technischen Keramik, wie Cordierit oder Sinterkorund, umgewandelt wird.
- 20 32. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die dotierten leitfähigen Diamantpartikel in die Oberfläche von beschichteten Trägermaterialien, insbesondere mit Teflon beschichteten, eingebracht werden.
- 25 33. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 32 hergestellten Diamantelektroden für die Herstellung von Gasen, insbesondere von Ozon und / oder Sauerstoff.
- 30 34. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21 sowie 23 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel des Diamantpulvers eine Korngröße von 1 bis 700  $\mu\text{m}$ , insbesondere von bis zu 200  $\mu\text{m}$ , aufweisen.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21 sowie 23 bis 32 und 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel des Diamantpulvers mit Bor, Phosphor oder Stickstoff dotiert sind.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21 sowie 23 bis 32 und 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel des Diamantpulvers zumindest im Wesentlichen übereinstimmende Korngrößen aufweisen.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT 03/03085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C25B11/12 C02F1/461

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C25B C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 9719 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-203664 XP002248357 & CN 1 096 725 A (LI H), 28 December 1994 (1994-12-28) abstract	1
A	EP 1 036 861 A (BASF AG) 20 September 2000 (2000-09-20) the whole document	1
A	US 6 267 866 B1 (O'GRADY WILLIAM E ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) the whole document	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2003

Date of mailing of the international search report

04/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Devisme, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat

Application No

PCT

03/03085

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 977 697 A (KOCHANSEI GREGORY PETER ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) the whole document ----	1
A	US 5 139 970 A (YAMAZAKI SHUNPEI) 18 August 1992 (1992-08-18) the whole document -----	1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No

PCT/JP 03/03085

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CN 1096725	A	28-12-1994	NONE		
EP 1036861	A	20-09-2000	DE	19911746 A1	21-09-2000
			EP	1036861 A1	20-09-2000
			JP	2000313982 A	14-11-2000
			US	6533916 B1	18-03-2003
US 6267866	B1	31-07-2001	US	2002029977 A1	14-03-2002
US 5977697	A	02-11-1999	US	5709577 A	20-01-1998
			EP	0718864 A1	26-06-1996
			JP	8236010 A	13-09-1996
			US	5796211 A	18-08-1998
US 5139970	A	18-08-1992	JP	1991322 C	22-11-1995
			JP	3006064 A	11-01-1991
			JP	6103752 B	14-12-1994
			JP	1991323 C	22-11-1995
			JP	3006065 A	11-01-1991
			JP	6103753 B	14-12-1994
			US	5036373 A	30-07-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern:      = Aktenzeichen

PCT      03/03085

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7    C25B11/12    C02F1/461

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7    C25B    C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 9719 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-203664 XP002248357 & CN 1 096 725 A (LI H), 28. Dezember 1994 (1994-12-28) Zusammenfassung ---	1
A	EP 1 036 861 A (BASF AG) 20. September 2000 (2000-09-20) das ganze Dokument ---	1
A	US 6 267 866 B1 (O'GRADY WILLIAM E ET AL) 31. Juli 2001 (2001-07-31) das ganze Dokument --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Devisme, F

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 977 697 A (KOCHANSEKI GREGORY PETER ET AL) 2. November 1999 (1999-11-02) das ganze Dokument -----	1
A	US 5 139 970 A (YAMAZAKI SHUNPEI) 18. August 1992 (1992-08-18) das ganze Dokument -----	1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat s Aktenzeichen

PCT/EP 03/03085

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CN 1096725	A	28-12-1994	KEINE		
EP 1036861	A	20-09-2000	DE	19911746 A1	21-09-2000
			EP	1036861 A1	20-09-2000
			JP	2000313982 A	14-11-2000
			US	6533916 B1	18-03-2003
US 6267866	B1	31-07-2001	US	2002029977 A1	14-03-2002
US 5977697	A	02-11-1999	US	5709577 A	20-01-1998
			EP	0718864 A1	26-06-1996
			JP	8236010 A	13-09-1996
			US	5796211 A	18-08-1998
US 5139970	A	18-08-1992	JP	1991322 C	22-11-1995
			JP	3006064 A	11-01-1991
			JP	6103752 B	14-12-1994
			JP	1991323 C	22-11-1995
			JP	3006065 A	11-01-1991
			JP	6103753 B	14-12-1994
			US	5036373 A	30-07-1991